

TRANSITION METAL CATALYTIC REACTION

Patent number: JP61233014
Publication date: 1986-10-17
Inventor: YAMAMOTO RYUICHI
Applicant: YAMAMOTO RYUICHI
Classification:
- international: C08G61/02
- european:
Application number: JP19850075869 19850409
Priority number(s): JP19850075869 19850409

Abstract of JP61233014

PURPOSE: To obtain a polymer at a low cost using a safe solvent without reacting active groups, e.g. cyano or ester groups, etc., by reacting and polymerizing a compound having plural carbon-halogen bonds in the molecule thereof with zinc, in the presence of a transition metal compound.

CONSTITUTION: A compound having two or more carbon-halogen bonds in the molecule thereof, e.g. 3-methyl-2,5-dibromothiophene, is filled in a Schlenk tube, etc. in the presence of a transition metal compound, e.g. $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)$ (Ph is phenyl), etc., and zinc dust is added thereto to react the resultant mixture in a solvent, e.g. benzene, while refluxing and heating. After completing the reaction, the reaction mixture is added to ethyl alcohol acidified with hydrochloric acid and the formed precipitates are filtered off to give the aimed polymer.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

⑫ 公開特許公報 (A)

昭61-233014

⑤ Int. Cl.⁴
C 08 G 61/02

識別記号

庁内整理番号
2102-4J

④ 公開 昭和61年(1986)10月17日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

④ 発明の名称 遷移金属触媒反応

② 特 願 昭60-75869

② 出 願 昭60(1985)4月9日

⑦ 発 明 者 山 本 隆 一 横浜市緑区荏田町3376-4

① 出 願 人 山 本 隆 一 横浜市緑区荏田町3376-4

明 細 書

1. 発明の名称

遷移金属触媒反応

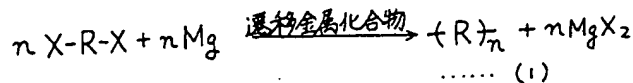
2. 特許請求の範囲

- (1) 遷移金属化合物存在下に、分子内に2個以上の炭素-ハロゲン結合を有する化合物を亜鉛と反応させることにより重合せしめることを特徴とする方法。
- (2) 遷移金属化合物としてニッケル又はパラジウムの化合物を用いる特許請求の範囲第1項に記載の方法。
- (3) 分子内に2個の炭素-ハロゲン結合を有する化合物を重合せしめる特許請求の範囲第1項又は第2項に記載の方法。
- (4) 分子内に芳香族基を有する化合物を重合せしめる特許請求の範囲第1項から第3項までのいずれかに記載の方法。
- (5) 重合によって得られる重合物が主鎖に沿った共役系を有するようになる化合物を重合せしめることを特徴とする特許請求の範囲第1項

から第4項までのいずれかに記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

以前に本発明者等は遷移金属化合物存在下に分子内に2個以上の炭素-ハロゲン結合を有する有機化合物をマグネシウムにより脱ハロゲン化させて重合せしめる方法を見出した (Bull. Chem. Soc. Jpn., 51, 2091 (1978), 日本特許第951386号 (公告番号53-025600))。この方法により、たとえば2個の炭素-ハロゲン結合を分子内に有する化合物 (X-R-X (Xはハロゲンを表わす)) はこの方法により脱ハロゲン化されて重合物を与える。すなわち、この反応は



と表わされる。そして、この方法を p-ジクロロベンゼン、2,5-ジブロモフェニール、1,6-ジブロモヘキサン等に応用することにより耐熱性ポリマー、導電性ポリマー、直鎖状ポリメチレン等の特徴ある機能、特性、分子構造を持ったポリマーが合成されている (Bull. Chem. Soc. Jpn., 51, 2091 (1978), Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, 1497 (1983), Inorg.

Chim. Acta, 73, 75 (1983), *Macromolecules*, 16, 1555 (1983), 特許番号 1200926 号, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 56, 1503 (1983)). 又, 分子内に 3 個以上の炭素-ハロゲン結合を有する化合物をこの方法により重合せしめた場合には網目構造を有するポリマーが得られる。このように, 式(1)で示されるような方法は有用な方法であるが, 下記の(イ)ないし(ハ)に示す欠点を有する。

(イ) 式(1)の反応では反応の途中にグリニャール反応剤が生成するために, 反応溶媒としてエーテル類を用いる必要がある。エーテル類には爆発性, 引火性のあるものが多く, この方法を工業化する上での問題点となっている。

(ロ) (イ)で述べたように反応の途中にグリニャール反応剤が生成するが, グリニャール反応剤は一般的にシアノ基, エステル等のカルボニル基と反応するために, 式(1)の方法は分子内にシアノ基, カルボニル基等の活性基を有する化合物の重合に適用することが困難である。

(ハ) マグネシウムは高価(トン当り約 75 万円)である。ところで, 式(1)で示されるような方法は遷移金属化合物を触媒とする有機ハロゲン化合物とグリニャール反応剤のカップリ

物を用いれば, 網目構造を有するポリマーを得ることができ。式(4)に示された様な方法は, 式(1)に示された様な方法の場合に見られた前記の(イ)~(ハ)の欠点を有していない。すなわち, 本発明の方法においては,

(イ) 基礎となる反応(式(3))を行なわせる溶媒としては N,N-ジメチルホルムアミド, ベンゼン等の非エーテル系溶媒を用いることができる(*Chem. Lett.*, 127 (1985), *Tetrahed. Lett.*, 4089 (1977) 等)。

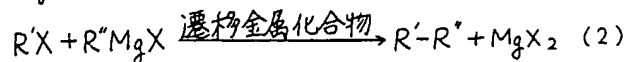
(ロ) 基礎となる反応(式(3))は分子内にシアノ基やエステル基等の活性基, 官能基を有する化合物に対しても適用することができる(*Chem. Lett.*, 127 (1985) 等)。

(ハ) 亜鉛はマグネシウムにくらべて安価(Kg 当り約 250 円)な物質である。

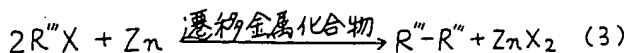
等の特長がある。

本発明の方法の基礎反応は前述のように式(3)で表わされるが, この反応は亜鉛によって還元された低原子価金属化合物(たとえばゼロ価ニッケル錯体)が 2 分子のハロゲン化有機化合物 $R''X$ と反応してカップリング生成物 $R''-R''$ を与える反応機構によって進行すると考えられる(*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57, 1887 (1984), *Chem. Lett.*,

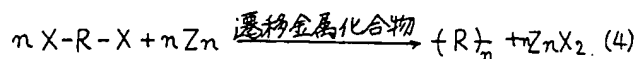
127 反応(*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 49, 1958 (1976), *J. Organometallic Chem.*, 118, 349 (1976) 等)



を $X-R-X$ (R はフェニレン基, アルキレン基等)等の化合物に応用したものであるが, 最近, 亜鉛を脱ハロゲン化剤として用いることにより炭素-ハロゲン結合を有する化合物 $R''X$ をカップリングさせる方法が見出された(*Chem. Lett.*, 127 (1985), *Tetrahed. Lett.*, 4089 (1977) 等)。この方法においてはニッケル等の遷移金属の化合物が触媒として用いられている。



本発明は, この新しいカップリング反応を重合反応に応用したものである。すなわち, たとえば分子内に 2 個の炭素-ハロゲン結合を有する化合物に対して適用すれば式(4)により重合物が得られる。



又, 分子内に 3 個以上の炭素-ハロゲン結合を有する化合物

127 (1985), *Tetrahed. Lett.*, 3375 (1975) 等)。分子内に炭素-ハロゲン結合を有する化合物 $R''X$ との反応によりこのようなカップリング生成物 $R''-R''$ を与える遷移金属化合物としてはニッケル(*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 57, 1887 (1984) 中の引用文献), バナジウム(*J. Am. Chem. Soc.*, 95, 4158 (1973)), コバルト(*Chem. Lett.*, 1277 (1981)), クロム(*Tetrahed. Lett.*, 3829 (1977))等の多くの遷移金属の化合物が報告されており, これらの遷移金属化合物存在下における式(4)の反応による重合が原理的に可能であることを示している。又, 本発明の方法の基礎反応(式(4))はハロゲン化芳香族化合物, ハロゲン化オレフィン化合物のように sp^2 炭素にハロゲンが結合している化合物やフェニルプロモタンのように sp^3 炭素にハロゲンが結合している化合物に対して適用可能であり, 本発明の方法もハロゲンが sp^2 炭素, sp^3 炭素等に結合している広範な種類の化合物の重合に対して適用される。次に本発明の実施例を示す。

実施例1.

亜鉛粉末4.29g (65 mmol)をシュレンク管にとり、2Nの塩酸で2回、窒素ガス置換した水及びエチルアルコールで各々2回洗浄した後に脱水エーテルで洗ってから乾燥する。この後に、上記シュレンク管中に0.49g (0.65 mmol)の $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ (PPh_3 =トリフェニルホスフィン)、11.3g (43.5 mmol)の Et_4NI 、60 cm^3 のベンゼン及び2.5 cm^3 の3-メチル-2,5-ジブromoチオフェンを加えて窒素ガス雰囲気下で還流させる。約1~2時間で溶液の色は黄緑色から赤褐色に変化し、シュレンク管下層部に赤褐色ポリマーの生成が認められた。5時間還流下に反応を行なわせた後に反応混合物を塩酸酸性エチルアルコール中に加えて攪拌する。沈殿物をガラスフィルター上に集めた後、この沈殿物を2N塩酸、熱水、エチルアルコールの順にくり返しよく洗う。洗浄後真空乾燥することにより0.72gの重合物を得た。この重合物は、その赤外吸収スペクトル及び粉末X線回折図が以前に式(1)の方法で合成されている(Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, 1497 (1983), 特開昭58-147426)ポリ(3-

メチル-2,5-チエニレン)赤外吸収スペクトル及び粉末X線回折図と一致することから、3-メチル-2,5-ジブromoチオフェンが式(4)の反応によって重合して生成したポリ(3-メチル-2,5-チエニレン)であることがわかった。このようにして本実施例で得られたポリ(3-メチル-2,5-チエニレン)を熱クロロホルムによりソックスレー抽出を行なうとクロロホルム可溶性ポリ(3-メチル-2,5-チエニレン)が得られた(クロロホルム抽出液を濃縮後ヘキサン中に加えて生成した沈殿を真空乾燥して得た)。粉末状のクロロホルム可溶性ポリ(3-メチル-2,5-チエニレン)(以下本実施例中ではクロロホルム可溶分と言う)の元素分析値は炭素60.6%, 水素4.1%であり、この重合物が末端の両方にBrを有するとすると元素分析値より計算される重合度は約54であり末端の一方のみにBrを有するとすると元素分析値を元に計算される重合度は約27となる。このクロロホルム可溶分はヨウ素、 SO_3 等の電子受容体に対して高い親和力を示し、ポリマー重量の1.66倍のヨウ素を吸収して生成した付加体の電気伝導度は15°Cで $7.8 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ であり電気伝導の活性化エネルギーは3.0 kcal/molであった。

又、クロロホルム可溶分のクロロホルム溶液を白金板に塗布して乾燥させ、このものを正極として白金板を負極として両極を NaClO_4 (0.3M)のアセトリル溶液中に浸漬して0.2 mA/ cm^2 の電流密度でガルバノスタット(北斗電工(株)製HA-301型)を用いて電流を流すと、電流を流す以前には橙赤色であったクロロホルム可溶分は約2分後に黒色へと変化した。このことは、クロロホルム可溶分が ClO_4 によってドーピングされたことを示している(J. Phys. Chem., 87, 1459 (1983), Synth. Metals, 6, 69 (1983), 電気化学, 52, 80 (1984)等)。このドーピング後のクロロホルム可溶分は半導性を示し、又クロロホルムに不溶となった。クロロホルムに不溶となった原因としてはドーピングによる物性の変化の他に、電極上での酸化によりポリマー間の架橋反応が起り網目構造が生成したことによるものと考えられる。ドーピングされたクロロホルム可溶分は上記の通電方向とは逆の方向に電流を流すことにより脱ドーピングされ元の橙赤色にもどる。

実施例2.

実施例1と同様の方法により活性化した亜鉛3.53g、2,5-ジブromoチオフェン4.38g (18 mmol)、 Et_4NI 9.25g (36 mmol)及び $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ を用いて実施例1と同様の方法により重合物を得た。但し本実施例では反応溶媒としてN,N-ジメチルホルムアミド(40 cm^3)を用い100°Cで8時間反応を行なった。触媒として加える $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ の量は1.3g (1.8 mmol)であった。得られた重合物を実施例1と同様にして精製、乾燥して0.47gのポリ(2,5-チエニレン)(実施例1の場合と同様赤外吸収スペクトル、粉末X線回折図により同定、確認)を得た。ソックスレー抽出器を用いて実施例1の場合と同様にしてクロロホルムで抽出後、熱クロロホルムに不溶の部分とヨウ素を反応させると約1.2倍重量に当るヨウ素を吸収した。このヨウ素との付加体は15°Cで $3.3 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ の電気伝導度を示した。又、この熱クロロホルム不溶部分の元素分析値は炭素56.5%, 水素2.5%であり、重合物が両末端にBr原子を有するとすれば、元素分析値より計算される重合度は約41で

ある。

実施例3.

3.5g (54 mmol) の亜鉛を 1N 塩酸で 2 回、水で 2 回エチルアルコールで 2 回、ジエチルエーテルで 1 回この順に洗って活性化亜鉛を調製する。一方、シュレン7管に 100 mg (0.19 mmol) の $\text{NiCl}_2(\text{dpe})$ ($\text{dpe} = 1,2$ -ビス(ジエニルホスフィノ)エタン), 15 ml のヘキサメチルリン酸トリアミド $[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PO}$ 及び 4.4g (18 mmol) の 2,5-ジプロモチオフェン(東進ケミカル(株)製品)をとり、窒素ガスで置換した後は 80°C に加熱し攪拌する。この時、この混合系は赤褐色 ($\text{NiCl}_2(\text{dpe})$ の色) の分散液となる。この混合系に上記の活性化亜鉛を加えると分散液の色はたちちに黄色となり、 80°C でさらに攪拌を続けると約 10 分後には茶褐色のポリ(2,5-チエニレン)の生成が認められた。約 20 分後、60 分後に反応系の一部を分取し、希塩酸、水、エチルアルコールで十分に洗った後に赤外吸収スペクトルを測定すると、反応系から分取された固形物をこのように処理したもの

にさせ(約 20 時間)、生成した褐色状反応混合物を塩酸酸性メチルアルコール中に攪拌しながら加えた。得られた褐色沈殿を 2N の塩酸、熱水でこの順に充分洗浄し、真空乾燥することによりポリ(2,5-チエニレン)(赤外吸収スペクトルにより同定)を得た。収量は 1.1g であった。式(4)の反応によって重合物が得られたことがわかる。

実施例5.

シュレン7管中、実施例1.ないし3.と同様な方法で活性化処理した亜鉛粉末 1.96g (30 mmol), NEt_4I 5.14g (20 mmol), $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ 0.40g (0.54 mmol), PPh_3 0.50g (1.9 mmol), p-ジヨウドベンゼン 3.6g (10.9 mmol) 及び N,N-ジメチルホルムアミド 50 cm^3 をとり、窒素ガスで置換した後に攪拌しながら還流下で 18 時間反応させる。この後反応混合物を 2N 塩酸と混合し、この際生成した固体を 2N 塩酸で充分洗浄した後にさらに熱水で十分に洗浄する。得られた黄色(ややくすんでいる)をした固体を真空乾燥して黄色化合物 0.61g を得た。この黄色化合物はその赤外吸収

はいずれもポリ(2,5-チエニレン)であることが分かった(式(1)の方法により以前に合成されているポリ(2,5-チエニレン) (Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, 1497 (1983)) の赤外吸収スペクトルとの比較により同定した)。反応温度を 150°C に上昇させてさらに 2 時間攪拌反応させた後に、反応混合物を約 100 cm^3 のエチルアルコール中に攪拌しながら加える。生成した沈殿を 6N の塩酸、熱水及びエチルアルコールでこの順に十分洗った後に真空乾燥して 1.1g のポリ(2,5-チエニレン)を得た。

実施例4.

シュレン7管中、実施例1.ないし3.と同様な方法で活性化処理した亜鉛粉末 4.3g, NEt_4I 11.3g (44 mmol), PdCl_2 0.115g (0.65 mmol), PPh_3 0.8g (3.1 mmol) 及び 2,5-ジプロモチオフェン 4.4g (18 mmol) をとり、窒素置換後さらに蒸留精製して窒素ガス下に保存してあったベンゼン 60 ml を加える。このようにして得た反応系を窒素ガス雰囲気下攪拌しながら還流下に反

スペクトルを式(1)の方法で合成したポリ(p-フェニレン) (Bull. Chem. Soc. Jpn., 51, 2091 (1978)) の赤外吸収スペクトルと比較することによりポリ(p-フェニレン)であると同定された。このようにして、式(4)の方法で得た本実施例の重合物をソックスレー抽出器を用いることにより、熱トルエンで 24 時間抽出しトルエン可溶分とトルエン不溶分を得た。トルエン不溶分の真空乾燥後の元素分析値は炭素 85.4%, 水素 5.2%, 窒素 0.4% であり、若干の N,N-ジメチルホルムアミドを含んでいた。重合物が両末端にヨウ素を含むとすると元素分析値より計算される重合度は約 34 となる。

特 許 出 願 人

山 本 隆 一